

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C25D 13/22 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/68467 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. November 2000 (16.11.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03898 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. April 2000 (29.04.00) (30) Prioritätsdaten: 199 21 223.6 7. Mai 1999 (07.05.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US/US]; 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898 (US). KUPHAL, Siegfried [DE/DE]; Buschmühle 2, D-38350 Helmstedt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEIN, Klausjörg [DE/DE]; Richard-Strauss-Allee 33, D-42289 Wuppertal (DE). KÜHHIRT, Walter [DE/DE]; Ackerstrasse 16, D-42857 Remscheid (DE). (74) Anwalt: GILLE HRABAL STRUCK NEIDLEIN PROP ROOS; Brucknerstrasse 20, D-40593 Düsseldorf (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: AL, BR, JP, KR, LT, LV, MK, RO, SI, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> |
| (54) Title: METHOD FOR ELECTROPHORETICALLY IMMERSION-ENAMELING SUBSTRATES THAT HAVE EDGES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ELEKTROTAUHLACKIERUNG VON KANTEN AUFWEISENDEN SUBSTRATEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for carrying out electrophoretic immersion-enameiling while decreasing the loss of edges during baking by; 1) electrically precipitating a protective layer, said layer consisting of an electrically precipitable coating agent which contains a thermally hardenable binding agent system with a content of olefinically unsaturated double covalent bonds that can be radically polymerized using UV radiation, on an electrically conductive substrate that has edges, by; 2) at least partially irradiating the electrically precipitated protective layer with UV while stopping short of completely hardening the same, and by; 3) completely hardening the electrically precipitated protective layer by baking.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Elektrottauchlackierung unter Verringerung der Kantenflucht beim Einbrennen durch 1) Elektroabscheidung einer Überzugsschicht aus einem elektrisch abscheidbaren Überzugsmittel, das ein thermisch aushärtbares Bindemittelsystem mit einem Gehalt an unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen enthält, auf einem elektrisch leitfähigen, Kanten aufweisenden Substrat, 2) zumindest teilweise UV-Bestrahlung der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht, unter Vermeidung einer vollständigen Aushärtung, 3) vollständige Aushärtung der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht durch Einbrennen.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidtschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Verfahren zur Elektrotauchlackierung von Kanten aufweisenden Substraten

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Lackierung elektrisch leitfähiger Substrate mit elektrisch abscheidbaren wäßrigen Elektrotauchlacken (ETL). Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Verhinderung der Kantenflucht beim Einbrennen von elektrisch abgeschiedenen ETL-Überzugsschichten.

10

Elektrotauchlacke werden insbesondere zur Herstellung von korrosionsschützenden Grundierungen auf metallischen Untergründen verwendet. Beispielsweise können sie aber auch auf beliebigen elektrisch leitfähigen Substraten als Einschichtdecklack, Klarlack oder als Lackschicht, die innerhalb einer Mehrschichtlackierung angeordnet ist, abgeschieden und eingebrannt werden. Bei einer innerhalb einer

15 Mehrschichtlackierung angeordneten ETL-Überzugsschicht kann es sich beispielsweise um eine Lackschicht mit dekorativer Wirkung handeln, die als Decklack fungiert oder noch mit einer Klarlackschicht überlackiert werden kann.

20

Ein Problem bei der Lackierung mit Elektrotauchlacken ist die Kantenflucht beim Einbrennen einer zuvor auf einem elektrisch leitfähigen Substrat abgeschiedenen ETL-Überzugsschicht. Dabei zieht die ETL-Überzugsschicht von der Kante weg unter Verringerung der Schichtdicke an bzw. in unmittelbarer Nähe der Kante. Im Extremfall ist die Kante nach dem Einbrennen unzureichend bedeckt. Während dies beispielsweise

25 im Falle dekorativer ETL-Beschichtungen als Farbunterschied aufgrund des im Bereich der Kante durchscheinenden Untergrundes wahrgenommen werden kann, kommt es im Falle von korrosionsschützenden ETL-Grundierungen zu einer Beeinträchtigung oder zum Verlust der korrosionsschützenden Wirkung an bzw. im Bereich der Kante.

30

Abgesehen von den technischen Nachteilen der Kantenkorrosion stört die Korrosion an dem Betrachter zugänglichen Kanten insbesondere in optischer Hinsicht, beispielsweise in Form sich während des Gebrauchs der lackierten Substrate bildender sichtbarer

Rostflecke und -läufer.

Durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht aushärtbare ETL-Überzugsmittel sowie die Aushärtung von aus solchen ETL-Überzugsmitteln elektrisch abgeschiedenen ETL-
5 Überzugsschichten durch UV-Bestrahlung sind unter anderem aus den US-Patentschriften 40 40 925 und 40 39 414 bekannt.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Elektrotauchlackierung mit dem ETL-Überzüge mit guter Kantenabdeckung auf
10 elektrisch leitfähigen, Kanten aufweisenden Substraten erhalten werden können, d.h. die abgeschiedene ETL-Überzugsschicht soll beim Einbrennen kein oder ein nur geringes Kantenfluchtverhalten zeigen. Insbesondere soll die Kantenflucht an dem Betrachter zugänglichen Kanten vermieden werden, um die unerwünschte Bildung optisch störender Korrosionserscheinungen an solchen Kanten während des späteren Gebrauchs
15 der lackierten Substrate zu vermeiden.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man ein thermisch aushärtbares ETL-Überzugsmittel, welches ein Bindemittelsystem mit einem Gehalt an radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen enthält, zur
20 Elektrotauchlackierung eines elektrisch leitfähigen, Kanten aufweisenden Substrats verwendet und wenn man vor Einbrennen der aus dem ETL-Überzugsmittel elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht eine UV-Bestrahlung der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht, zumindest an Kanten des Substrats durchführt und danach die ganz oder teilweise UV-bestrahlte ETL-Überzugsschicht durch Einbrennen aushärtet. Der
25 hier und in der Folge gebrauchte Ausdruck "Aushärtung" bedeutet Aushärtung im Sinne einer chemischen Vernetzung der ETL-Überzugsschicht durch Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen den Bestandteilen des thermisch aushärtbaren ETL-Bindemittelsystems.

30 Aus der Literatur sind bisher nur sogenannte „Dual-Cure“-Systeme bekannt. Bei diesen Systemen erfolgt die Aushärtung in umgekehrter Weise. So beschreiben die US-A-

4066523 und die US-A-4070258 Elektrotauchlacke und Kombinationen von Polymeren mit tertiären Aminogruppen, Polymeren mit seitenständigen Mercaptogruppen, einem Bis-Maleinimid-Vernetzer oder einem ethylenisch ungesättigten Carbonyl-Vernetzer, die nach der Abscheidung zuerst thermisch und abschließend durch UV-Strahlung gehärtet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Elektrotauchlackierung, bestehend aus den aufeinander folgenden Verfahrensschritten:

- 1) Elektroabscheidung einer Überzugsschicht aus einem ETL-Überzugsmittel, das ein thermisch aushärtbares Bindemittelsystem mit einem Gehalt an unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen enthält, auf einem elektrisch leitfähigen, Kanten aufweisenden Substrat,
- 2) UV-Bestrahlung der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht, zumindest im Bereich der Kanten, und danach
- 3) Aushärtung der ETL-Überzugsschicht durch Einbrennen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich um ein Verfahren zur Elektrotauchlackierung, bestehend aus den aufeinander folgenden Verfahrensschritten:

- 1) Elektroabscheidung einer Überzugsschicht aus einem ETL-Überzugsmittel, das ein thermisch aushärtbares Bindemittelsystem mit einem Gehalt an unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen enthält, auf einem elektrisch leitfähigen, Kanten aufweisenden Substrat,
- 2) UV-Bestrahlung der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht im Bereich der

Kanten, insbesondere der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht auf den Kanten,

3) Aushärtung der ETL-Überzugsschicht durch Einbrennen.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhaft angewendet werden zur Elektrotauchlackierung dreidimensionaler, elektrisch leitfähiger, insbesondere metallischer, Kanten aufweisender Substrate mit dem Betrachter direkt zugänglichen und nicht zugänglichen Bereichen, insbesondere mit dem Betrachter direkt zugänglichen und nicht zugänglichen Kanten. "Dem Betrachter direkt zugänglich" bedeutet "dem Auge des Betrachters von außen ohne besondere technische oder optische Hilfsmittel zugänglich". Dabei sind nur dem Betrachter direkt zugängliche Bereiche oder Kanten auch einer UV-Bestrahlung direkt zugänglich. Beispiele für Substrate mit dem Betrachter direkt zugänglichen und nicht zugänglichen Bereichen, insbesondere mit dem Betrachter direkt zugänglichen und nicht zugänglichen Kanten sind insbesondere Kraftfahrzeugkarossen mit ihren Hohlräumen, Falzen und anderen konstruktionsbedingten Hinterschneidungen. Beispiele für dem Betrachter direkt zugängliche Kanten von Kraftfahrzeugkarossen sind von außen sichtbare Schnittkanten einzelner Karosseriebauteile, Lochkanten beispielsweise von Clipslöchern oder von für einzubauende Komponenten wie Fenster, Scheinwerfer, Türschlösser oder Türgriffe vorgesehene Öffnungen und Regenrinnenkanten.

20

In einer besonderen Ausführungsform betrifft die Erfindung daher ein Verfahren zur Elektrotauchlackierung, bestehend aus den aufeinander folgenden Verfahrensschritten:

25

- 1) Elektroabscheidung einer Überzugsschicht aus einem ETL-Überzugsmittel, das ein thermisch aushärtbares Bindemittelsystem mit einem Gehalt an unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen enthält, auf einem dreidimensionalen, elektrisch leitfähigen, Kanten aufweisenden Substrat mit dem Betrachter zugänglichen und nicht zugänglichen Bereichen,

30

2) UV-Bestrahlung der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht auf dem Betrachter direkt zugänglichen Bereichen der Substratoberfläche,

3) Aushärtung der ETL-Überzugsschicht durch Einbrennen.

5

Bevorzugt handelt es sich bei der besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens um ein Verfahren zur Elektrotauchlackierung, bestehend aus den aufeinander folgenden Verfahrensschritten:

10 1) Elektroabscheidung einer Überzugsschicht aus einem ETL-Überzugsmittel, das ein thermisch aushärtbares Bindemittelsystem mit einem Gehalt an unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen enthält, auf einem dreidimensionalen, elektrisch leitfähigen Substrat mit dem Betrachter direkt zugänglichen und nicht zugänglichen Kanten,

15

2) UV-Bestrahlung der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht im Bereich von dem Betrachter zugänglichen Kanten des Substrats, insbesondere der dem Betrachter direkt zugänglichen ETL-beschichteten Kanten,

20 3) Aushärtung der ETL-Überzugsschicht durch Einbrennen.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Elektrotauchlacken handelt es sich um wäßrige Überzugsmittel mit einem Festkörper von beispielsweise 10 bis 30 Gew.-%. Es kann sich um anodisch oder kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke handeln. Der Festkörper der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Elektrotauchlacke wird durch den Harzfestkörper des ETL-Bindemittelsystems, gegebenenfalls vorhandenen Reaktivverdünner (Verbindungen, die bei der UV-Bestrahlung und/oder beim Einbrennvorgang in den Lackfilm chemisch eingebaut werden), Pigmente, Füllstoffe und weitere lackübliche nichtflüchtige Additive gebildet.

25

30 Festkörper bedeutet hier und in der Folge theoretischer Festkörper, er berücksichtigt keine Verluste, beispielsweise Verdampfungs- und/oder Einbrennverluste während

Applikation, UV-Bestrahlung und Aushärtung des ETL-Überzugsmittels. Das Bindemittelsystem der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ETL-Überzugsmittel setzt sich zusammen aus einem oder mehreren ETL-Bindemitteln, gegebenenfalls enthaltenen Vernetzern, gegebenenfalls enthaltenen Pastenharzen sowie

5 gegebenenfalls enthaltenen nicht-ionischen Zusatzharzen. Beispielsweise handelt es sich bei der Zusammensetzung des ETL-Bindemittelsystems um sich zu 100 Gew.-% addierende Gewichtsfestkörperverhältnisse von 50 bis 100 Gew.-% ETL-Bindemittel, 0 bis 50 Gew.-% Vernetzer, 0 bis 30 Gew.-% nicht-ionische Zusatzharze und 0 bis 20 Gew.-% Pastenharz. Im Falle der Vernetzer, nicht-ionischen Zusatzharze und/oder

10 Pastenharze kann es sich gegebenenfalls um identische Substanzen handeln, die zugleich zwei oder drei Funktionen im ETL-Überzugsmittel wahrnehmen, beispielsweise zugleich als nicht-ionisches Zusatzharz und als Vernetzer oder zugleich als Vernetzer und als Pastenharz dienen. Die Summe der Gewichtsfestkörper von Vernetzer, nicht-ionischem Zusatzharz und Pastenharz liegt bei maximal 50 Gew.-%

15 des Harzfestkörpers des ETL-Bindemittelsystems. Bei den in den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ETL-Überzugsmitteln enthaltenen Bindemittelsystemen handelt es sich um für Elektrotauchlacke übliche, thermisch, insbesondere durch Einbrennen aushärtbare Bindemittelsysteme, welche unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Doppelbindungen

20 enthalten. Bevorzugt enthalten die ETL-Bindemittel und/oder die Vernetzer unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Doppelbindungen. Die gegebenenfalls in den ETL-Überzugsmitteln enthaltenen nicht-ionischen Zusatzharze und Pastenharze können ebenfalls unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Sowohl die Pastenharze als auch die

25 nicht-ionischen Zusatzharze können innerhalb des ETL-Bindemittelsystems reaktiv oder nicht-reaktiv sein, d.h. sie können unabhängig davon, ob sie selber unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten, in die Aushärtung des Verfahrensschritts 3) einbindbar oder nicht mit einbindbar sein.

30

Beispiele für in den ETL-Bindemittelsystemen enthaltene, beispielsweise unter UV-

Bestrahlung radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Doppelbindungen sind vinyllische, (meth)allyllische und direkt an Carbonylgruppen gebundene C=C-Doppelbindungen, insbesondere (meth)acryllische Doppelbindungen. Der Gehalt der ETL-Bindemittelsysteme an unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen ist so bemessen, daß eine radikalische Polymerisation der olefinisch ungesättigten Doppelbindungen der ETL-Bindemittelsysteme unter UV-Bestrahlung erfolgen kann. Je nach Art (Reaktivität) und Menge der in den ETL-Bindemittelsystemen enthaltenen radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen kann es sich um unter UV-Bestrahlung durch radikalische Polymerisation nicht, beispielsweise nicht vollständig, nur schwierig oder leicht aushärtbare ETL-Bindemittelsysteme handeln. Beispielsweise enthalten die ETL-Bindemittelsysteme radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Doppelbindungen entsprechend einem C=C-Äquivalentgewicht des Harzfestkörpers von z.B. 250 bis 10000, bevorzugt von 500 bis 10000. Im Falle thermisch durch radikalische Polymerisation aushärtbarer ETL-Bindemittelsysteme liegt das C=C-Äquivalentgewicht des Harzfestkörpers im unteren Bereich beispielsweise von 250 bis 2000. Bevorzugt jedoch sind thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen aushärtbare ETL-Bindemittelsysteme, dort liegt das C=C-Äquivalentgewicht des Harzfestkörpers höher, beispielsweise von 250 bis 10000, bevorzugt von 500 bis 3000. Das C=C-Äquivalentgewicht des Harzfestkörpers des ETL-Bindemittelsystems bezeichnet die Menge an Harzfestkörper in Gramm, die ein Mol olefinische Doppelbindungen enthält. Die radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen können Bestandteil des Polymerrückgrates polymerer Bestandteile des ETL-Bindemittelsystems, insbesondere der ETL-Bindemittel und/oder der Vernetzer sein und/oder als laterale und/oder terminale funktionelle Gruppen polymerer Bestandteile des ETL-Bindemittelsystems, insbesondere der ETL-Bindemittel und/oder der Vernetzer vorliegen. Die Doppelbindungen können durch unterschiedliche dem Fachmann bekannte organisch-chemische Methoden in die polymeren Bestandteile des ETL-Bindemittelsystems, insbesondere der ETL-Bindemittel und/oder Vernetzer eingeführt werden. Dies kann beispielsweise durch Verwendung entsprechender niedermolekularer olefinisch ungesättigter Verbindungen

beispielsweise bei und/oder nach Abschluß der eigentlichen ETL-Bindemittel- und/oder Vernetzersynthese am praktisch fertigen ETL-Bindemittel und/oder Vernetzer durch polymeranaloge Umsetzung mit entsprechenden niedermolekularen olefinisch ungesättigten Verbindungen geschehen. Als Beispiele seien genannt die Addition

- 5 epoxidfunktioneller olefinisch ungesättigter Verbindungen wie z.B. Glycidyl(meth)acrylat an Carboxyl- oder wasserstoffaktive Aminogruppen des ETL-Bindemittels und/oder Vernetzers; die Addition isocyanatfunktioneller olefinisch ungesättigter Verbindungen wie z.B. Isocyanatoalkyl(meth)acrylat, 3-Isopropenyl-alpha, alpha-dimethylbenzylisocyanat oder isocyanatfunktionelle Addukte aus
- 10 Polyisocyanat und hydroxyfunktionellen olefinisch ungesättigten Verbindungen wie Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder (Meth)allylalkohol an Hydroxyl- und/oder wasserstoffaktive Aminogruppen des ETL-Bindemittels und/oder Vernetzers; die Addition hydroxyfunktioneller olefinisch ungesättigter Verbindungen wie Hydroxyalkyl(meth)acrylat oder (Meth)allylalkohol an Isocyanatgruppen des ETL-
- 15 Bindemittels und/oder Vernetzers; und/oder die Addition carboxyfunktioneller olefinisch ungesättigter Verbindungen wie (Meth)acrylsäure an Epoxidgruppen des ETL-Bindemittels und/oder Vernetzers.

- Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ETL-Überzugsmitteln kann es
- 20 sich um anodisch oder kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke handeln. Die ETL-Bindemittel tragen daher ionische und/oder in ionische Gruppen überführbare Substituenten. Auch die gegebenenfalls in den ETL-Überzugsmitteln enthaltenen Vernetzer können ionische Gruppen und/oder in ionische Gruppen überführbare Gruppen aufweisen. Die ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbaren
- 25 Gruppen können anionische oder in anionische Gruppen überführbare Gruppen, z.B. saure Gruppen, wie -COOH, -SO₃H und/oder -PO₃H₂ und die entsprechenden, mit Basen neutralisierten anionischen Gruppen sein. Es kann sich bei den ionischen Gruppen aber auch um kationische oder in kationische Gruppen überführbare, z.B. basische Gruppen, bevorzugt stickstoffhaltige basische Gruppen handeln; diese
- 30 Gruppen können quaternisiert vorliegen oder sie werden mit einem üblichen Neutralisationsmittel, z.B. einer organischen Monocarbonsäure, wie z.B. Ameisensäure

oder Essigsäure in kationische Gruppen überführt. Beispiele sind Amino-, Ammonium-, z.B. quartäre Ammonium-, Phosponium-, und/oder Sulfonium-Gruppen. Vorhandene Aminogruppen können primär, sekundär und/oder tertiär sein. Die in ionische Gruppen überführbaren Gruppen können ganz oder teilweise neutralisiert vorliegen.

5

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren ETL-Überzugsmitteln kann es sich um an sich bekannte, anodisch abscheidbare ETL-Überzugsmittel (ATL) handeln.

Diese enthalten anodisch abscheidbare Bindemittel, beispielsweise auf Basis von Polyestern, Epoxidharzestern, (Meth)acrylcopolymerharzen, Maleinatölen oder

10 Polybutadienölen, beispielsweise mit einem Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) von 300 bis 10000 und beispielsweise einer Säurezahl von 35 bis 300 mg KOH/g. Die Bindemittel tragen beispielsweise COOH-, SO₃H- und/oder PO₃H₂-Gruppen. Die Harze können nach Neutralisation von mindestens einem Teil der sauren Gruppen in die Wasserphase überführt werden.

15

Insbesondere bei im erfindungsgemäßen Verfahren als korrosionsschützende Grundierung verwendeten ETL-Überzugsmitteln handelt es sich bevorzugt um an sich bekannte, kathodisch abscheidbare ETL-Überzugsmittel (KTL). Diese enthalten

kathodisch abscheidbare Bindemittel, beispielsweise primäre, sekundäre und/oder
20 tertiäre Aminogruppen enthaltende Harze, deren Aminzahlen z.B. bei 20 bis 250 mg KOH/g liegen. Das Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) dieser KTL-Bindemittel liegt bevorzugt bei 300 bis 10000. Die Harze können nach Quaternisierung oder

Neutralisation von mindestens einem Teil der basischen Gruppen in die Wasserphase überführt werden. Beispiele für solche KTL-Bindemittel sind Aminoepoxidharze,

25 Amino(meth)acrylatharze, Aminopolyurethanharze, aminogruppenhaltige Polybutadienharze und/oder modifizierte Epoxidharz-Kohlendioxid-Amin-Umsetzungsprodukte.

Die ETL-Bindemittel können selbst- oder fremdvernetzend sein, im letzteren Fall tragen
30 sie zur chemischen Vernetzung fähige Gruppen und die ETL-Überzugsmittel enthalten

dann Vernetzer. Die ETL-Bindemittelsysteme sind auf thermischem Wege, insbesondere durch Einbrennen aushärtbar. Bei der thermischen Aushärtung kann es sich um eine Aushärtung des ETL-Bindemittelsystems durch radikalische Polymerisation olefinisch ungesättigter Doppelbindungen und/oder durch
5 Kondensationsreaktionen und/oder Additionsreaktionen handeln. Die ETL-Bindemittelsysteme können als Mischungen von thermisch durch radikalische Polymerisation olefinisch ungesättigter Doppelbindungen und von durch Kondensationsreaktionen und/oder Additionsreaktionen aushärtbaren ETL-Bindemittelsystemen vorliegen und/oder das ETL-Bindemittelsystem enthält ein oder
10 mehrere ETL-Bindemittel, die jeweils thermisch sowohl durch radikalische Polymerisation olefinisch ungesättigter Doppelbindungen als auch durch Kondensationsreaktionen und/oder Additionsreaktionen aushärtbar sind. Bevorzugt handelt es sich um thermisch durch radikalische Polymerisation olefinisch ungesättigter Doppelbindungen oder um thermisch durch Kondensationsreaktionen und/oder
15 Additionsreaktionen aushärtbare ETL-Bindemittelsysteme. Besonders bevorzugt sind thermisch durch Kondensationsreaktionen und/oder Additionsreaktionen aushärtbare ETL-Bindemittelsysteme.

Im Falle thermisch durch radikalische Polymerisation aushärtbarer ETL-Bindemittelsysteme enthalten die ETL-Bindemittel radikalisch polymerisierbare
20 olefinisch ungesättigte Doppelbindungen entsprechend einem C=C-Äquivalentgewicht des Harzfestkörpers beispielsweise von 250 bis 2000. Die thermisch durch radikalische Polymerisation aushärtbaren ETL-Bindemittel können beispielsweise in Kombination mit nicht-ionischen radikalisch polymerisierbaren Prepolymeren (als Vertreter nicht-
25 ionischer Zusatzharze) und/oder radikalisch polymerisierbaren Reaktivverdünnern (radikalisch polymerisierbare Monomere) vorliegen.

Beispiele für nicht-ionische, radikalisch polymerisierbare Prepolymere oder Oligomere, die als nicht-ionische Zusatzharze insbesondere in thermisch durch radikalische
30 Polymerisation aushärtbaren ETL-Überzugsmitteln enthalten sein können, sind (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylcopolymere, Epoxidharz(meth)acrylate,

Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, Polyurethan(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyurethane oder Silikon(meth)acrylate mit zahlenmittleren Molekularmassen (M_n) bevorzugt im Bereich von 200 bis 10000, besonders bevorzugt von 500 bis 3000 und mit durchschnittlich 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 radikalisch polymerisierbaren, olefinischen Doppelbindungen pro Molekül.

Bei den radikalisch polymerisierbaren Reaktivverdünnern, die in Mengenanteilen von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper des ETL-Bindemittelsystems, in den ETL-Überzugsmitteln enthalten sein können, handelt es sich um niedermolekulare definierte Verbindungen, die mono-, di- oder polyungesättigt sein können. Beispiele für solche Reaktivverdünner sind: (Meth)acrylsäureester, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Ethylen- und Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3- und 1,4-Butandiol-di(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerintri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Trimethylolpropantri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri- und -tetra(meth)acrylat, Di- und Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandiol-di(meth)acrylat.

Im Falle thermisch durch Kondensations- und/oder Additionsreaktionen aushärtbarer ETL-Bindemittelsysteme enthalten die ETL-Bindemittel eine oder mehrere funktionelle Gruppen, die einer thermisch induzierten chemischen Vernetzung durch Kondensations- und/oder Additionsreaktionen zugänglich sind. Handelt es sich dabei um selbstvernetzende ETL-Bindemittel, so besitzen diese zueinander komplementäre reaktive Gruppen als Grundlage für eine thermisch induzierte kovalente Vernetzung. Im Falle der bevorzugten fremdvernetzenden ETL-Bindemittel richtet sich die an sich unkritische Auswahl der dann enthaltenen Vernetzer nach der Funktionalität der ETL-Bindemittel, d.h. die Vernetzer werden so ausgewählt, daß sie eine zur Funktionalität der ETL-Bindemittel komplementäre, reaktive Funktionalität aufweisen, wobei die funktionellen Gruppen thermisch unter Addition und/oder Kondensation miteinander reagieren können. Beispiele für zur Vernetzung der ETL-Bindemittelsysteme geeignete Additionsreaktionen sind die ringöffnende Addition einer Epoxidgruppe an eine Carboxyl-, Hydroxyl- oder wasserstoffaktive Aminogruppe, die ringöffnende Addition

einer cyclischen Carbonatgruppe an eine wasserstoffaktive Aminogruppe oder die Addition einer direkt an eine Carbonylgruppe gebundenen C=C-Doppelbindung, insbesondere (meth)acrylischen Doppelbindung an eine Hydroxyl- oder wasserstoffaktive Aminogruppe. Beispiele für zur Vernetzung der ETL-

- 5 Bindemittelsysteme geeignete Kondensationsreaktionen sind die Reaktion einer Hydroxyl- oder wasserstoffaktiven Aminogruppe mit einer blockierten Isocyanatgruppe unter Ausbildung einer Urethan- oder Harnstoffgruppe und Abspaltung des Blockierungsmittels, die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer N-Methylolgruppe unter Wasserabspaltung, die Reaktion einer Hydroxylgruppe mit einer N-
- 10 Methylolethergruppe unter Abspaltung des Veretherungsalkohols, die Umesterungsreaktion einer Hydroxylgruppe mit einer Estergruppe unter Abspaltung des Veresterungsalkohols, die Umamidierungsreaktion einer wasserstoffaktiven Aminogruppe mit einer Estergruppe unter Abspaltung des Veresterungsalkohols. Sofern miteinander verträglich, können auch mehrere komplementäre Funktionalitäten in
- 15 einem thermisch durch Additions- und/oder Kondensationsreaktionen aushärtbaren ETL-Bindemittel oder ETL-Bindemittelsystem nebeneinander vorliegen, so daß zwei oder mehrere unterschiedliche der vorstehend beispielhaft genannten Reaktionstypen während des Einbrennens auftreten können. Die gegebenenfalls in den ETL-Bindemittelsystemen verwendeten Vernetzer können einzeln oder im Gemisch
- 20 vorliegen. Im folgenden werden einige Beispiele für in fremdvernetzenden ETL-Bindemittelsystemen geeignete Vernetzer aufgezählt:

- 1) Bevorzugt in Kombination mit Carboxyl-, Hydroxyl- bzw. wasserstoffaktive Aminogruppen aufweisenden ETL-Bindemitteln verwendete Vernetzer mit
- 25 Epoxidgruppen im Molekül: Polyepoxide mit direkt an einen alicyclischen oder überbrückten alicyclischen Ring gebundenen Epoxidgruppen, Polyglycidylverbindungen, wie Polyglycidylether, z.B. aromatische Epoxidharze auf Basis von Bisphenol A, Polyglycidylester, epoxidfunktionelle Novolake, epoxidfunktionelle Copolymerisate, z.B. Copolymere von Glycidyl(meth)acrylat,
- 30 epoxidiertes Polybutadien oder durch gezielte Synthese aufgebaute Polyepoxidverbindungen, z.B. Additionsprodukte von epoxidfunktionellen

Alkoholen, wie beispielsweise 3,4-Epoxytetrahydrobenzylalkohol, an Polyisocyanate, beispielsweise lackübliche Polyisocyanate, freie NCO-Gruppen aufweisende Polyurethanprepolymere oder (Meth)acrylcopolymere.

- 5 2) Bevorzugt in Kombination mit wasserstoffaktive Aminogruppen aufweisenden ETL-Bindemitteln verwendete Vernetzer mit cyclischen Carbonatgruppen im Molekül: Verbindungen mit 5- oder 6-gliedrigen cyclischen Carbonatgruppen, bevorzugt mit 2-Oxo-1,3-dioxolan-4'-ylgruppen, z.B. hergestellt durch Umsetzung von Kohlendioxid mit den Oxiranringen von vorstehend unter 1) aufgeführten Polyepoxid- oder Polyglycidylverbindungen oder gezielt synthetisiert unter Verwendung geeigneter eine cyclische Carbonatgruppe enthaltender Monomerverbindungen, beispielsweise durch Addition von hydroxyfunktionellen Cyclocarbonaten, wie beispielsweise 4-Hydroxymethyl-2-Oxo-1,3-Dioxolan, an Polyisocyanate, beispielsweise lackübliche Polyisocyanate, freie NCO-Gruppen aufweisende Polyurethanprepolymere oder (Meth)acrylcopolymere.
- 10
- 15
- 3) Bevorzugt in Kombination mit Hydroxyl- und/oder wasserstoffaktive Aminogruppen aufweisenden ETL-Bindemitteln verwendete Vernetzer mit blockierten Isocyanatgruppen im Molekül: lackübliche blockierte Polyisocyanate. Beispiele dafür sind beliebige Di- und/oder Polyisocyanate, bei denen die Isocyanatgruppen mit einem Blockierungsmittel (eine monofunktionelle, aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung) umgesetzt worden sind. Beispiele für Polyisocyanate sind aromatische, araliphatische und (cyclo)aliphatische Diisocyanate, wie beispielsweise Hexamethylen-diisocyanat, (Methyl)cyclohexandiisocyanat, Tetramethylxylylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Biscyclohexylmethandiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat sowie von Diisocyanaten abgeleitete Oligomere. Beispiele für derartige Oligomere sind durch Di- oder Trimerisierung gebildete Polyisocyanate sowie Umsetzungsprodukte von stöchiometrisch überschüssigem Diisocyanat mit Wasser, Aminen oder Polyolen. Derartige Polyisocyanate enthalten Uretidion-, Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Harnstoff- und/oder Urethangruppen. Beispiele für Blockierungsmittel sind Alkohole, wie n-
- 20
- 25
- 30

Butanol, Isopropanol, 2-Ethylhexanol, (Meth)allylalkohol, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, beispielsweise Hydroxyethyl(meth)acrylat; Phenole; Oxime wie Methyl ethylketoxim, Acetonoxim; Lactame wie epsilon-Caprolactam; Imidazol- oder Pyrazolderivate; CH-acide Verbindungen wie beta-Diketone, beispielsweise Acetylaceton,

5 Malonsäuredialkylester oder Acetessigsäurealkylester.

4) Bevorzugt in Kombination mit Hydroxylgruppen aufweisenden ETL-Bindemitteln verwendete Vernetzer mit Methylol- und/oder Methylolethergruppen im Molekül: bevorzugt lackübliche Aminoplastharze, insbesondere Triazinharze wie

10 Melaminharze oder Benzoguanaminharze.

5) Bevorzugt in Kombination mit Hydroxyl- und/oder wasserstoffaktive Aminogruppen aufweisenden ETL-Bindemitteln verwendete Vernetzer mit umesterungs- bzw. umamidierungsfähigen Estergruppen im Molekül: Polyester

15 mit terminalen Endgruppen des Typs -COOAlkyl, insbesondere beta-Hydroxyesterendgruppen, Tris(alkoxycarbonylamino)-1,3,5-triazine (TACT).

6) Bevorzugt in Kombination mit Hydroxyl- und/oder wasserstoffaktive Aminogruppen aufweisenden ETL-Bindemitteln verwendete Vernetzer mit direkt

20 an Carbonylgruppen gebundenen C=C-Doppelbindungen, insbesondere (meth)acrylische Doppelbindungen. Beispiele sind unter anderem die vorstehend erläuterten nicht-ionischen, radikalisch polymerisierbaren Prepolymere oder Oligomere sowie Addukte aus unter 3) erläuterten Polyisocyanaten und Hydroxyalkyl(meth)acrylaten.

25

Die ETL-Bindemittel können als wäßrige ETL-Bindemitteldispersion, die gegebenenfalls beispielsweise Vernetzer enthalten kann, zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ETL-Überzugsmittel eingesetzt werden.

ETL-Bindemitteldispersionen können hergestellt werden durch Synthese von ETL-

30

Bindemitteln in Anwesenheit oder Abwesenheit organischer Lösemittel und

Überführung in eine wäßrige Dispersion durch Verdünnen der mit Neutralisationsmittel neutralisierten ETL-Bindemittel mit Wasser. Die ETL-Bindemittel können im Gemisch mit beispielsweise Vernetzern in die wäßrige Dispersion überführt werden. Organisches Lösemittel kann, sofern vorhanden, vor oder nach Überführung in die wäßrige Dispersion bis zum gewünschten Gehalt entfernt werden, beispielsweise durch Destillation im Vakuum.

Zusätzlich zu den ETL-Bindemitteln, Wasser sowie gegebenenfalls vorhandenen Vernetzern, nicht-ionischen Zusatzharzen, ungesättigten Prepolymeren, Reaktivverdünnern und/oder Pastenharzen können die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ETL-Überzugsmittel Pigmente, Füllstoffe, Photoinitiatoren, thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren, Lösemittel und/oder lackübliche Additive enthalten.

Beispiele für Pigmente sind die üblichen anorganischen und/oder organischen Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z.B. Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Metallpigmente, z.B. aus Titan, Aluminium oder Kupfer, Interferenzpigmente, wie z.B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer. Beispiele für Füllstoffe sind Kaolin, Talkum oder Siliciumdioxid. Die Art und Menge der Pigmente richtet sich nach dem Verwendungszweck der ETL-Überzugsmittel.

Die Pigmente und/oder Füllstoffe können in einem Teil des ETL-Bindemittels dispergiert und dann auf einem geeigneten Aggregat, z.B. einer Perlmühle vermahlen werden, wonach eine Komplettierung durch Vermischen mit dem noch fehlenden Anteil an ETL-Bindemittel erfolgt. Aus diesem Material kann dann -sofern nicht schon zuvor geschehen, nach Zusatz von Neutralisationsmittel- durch Verdünnen mit Wasser das ETL-Überzugsmittel bzw. -bad hergestellt werden (Einkomponenten-Verfahrensweise).

Pigmentierte ETL-Überzugsmittel bzw. -bäder können aber auch durch Vermischen einer ETL-Bindemitteldispersion und einer separat hergestellten Pigmentpaste hergestellt werden (Zweikomponenten-Verfahrensweise). Dazu wird eine ETL-

Bindemitteldispersion beispielsweise weiter mit Wasser verdünnt und danach eine wäßrige Pigmentpaste zugefügt. Wäßrige Pigmentpasten werden nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt, bevorzugt durch Dispergieren der Pigmente und/oder Füllstoffe in für diese Zwecke üblichen Pastenharzen.

5

Das Pigment plus Füllstoff/Bindemittel plus Vernetzer-Gewichtsverhältnis der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ETL-Überzugsmittel beträgt beispielsweise von 0 : 1 bis 0,8 : 1, bevorzugt beträgt es für pigmentierte Lacke zwischen 0,05 : 1 und 0,4 : 1.

10

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ETL-Überzugsmittel können flüchtige und/oder nichtflüchtige Additive enthalten, beispielsweise in Mengenanteilen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper. Dabei handelt es sich insbesondere um solche, wie sie für ETL-Überzugsmittel bekannt sind, beispielsweise

15 Netzmittel, Neutralisationsmittel, Verlaufsmittel, Katalysatoren, Korrosionsinhibitoren, Antischaummittel, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Farbstoffe, Biozide sowie übliche Antikrateradditive.

20

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ETL-Überzugsmittel können Photoinitiatoren z.B. in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper enthalten. Es ist günstig, wenn deren Absorption im Wellenlängenbereich von 260 bis 450 nm liegt. Beispiele für Photoinitiatoren, die allein oder im Gemisch in den ETL-Überzugsmitteln enthalten sein können, sind Benzoin und -derivate, Acetophenon und -derivate, z.B. 2,2-Diacetoxyacetophenon, Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und

25 -derivate, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z.B. Acylphosphinoxide.

30

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ETL-Überzugsmittel, insbesondere die thermisch durch radikalische Polymerisation aushärtbaren ETL-Überzugsmittel können thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren enthalten. Beispiele für thermolabile Radikalinitiatoren sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-

spaltende Initiatoren, wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. Die bevorzugten Einsatzmengen liegen zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper.

5

Die Additive, Photoinitiatoren und thermolabilen Radikalinitiatoren können auf beliebige Weise, beispielsweise während der Bindemittelsynthese, während der Herstellung von ETL-Bindemitteldispersionen, über eine Pigmentpaste oder auch separat in die ETL-Überzugsmittel eingebracht werden.

10

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ETL-Überzugsmittel können auch übliche Lösemittel in den für ETL-Überzugsmittel üblichen Anteilen enthalten.

Beispiele sind Glykolether, wie Butylglykol und Ethoxypropanol und Alkohole, wie Butanol. Die Lösemittel können auf verschiedene Weise in die ETL-Überzugsmittel

15

gelangen, beispielsweise als Bestandteil von Bindemittel- oder Vernetzerlösungen, über eine ETL-Bindemitteldispersion, als Bestandteil einer Pigmentpaste oder auch durch separaten Zusatz. Der Lösemittelgehalt der ETL-Überzugsmittel beträgt beispielsweise von 0 bis 5 Gew.-%, bezogen auf beschichtungsfähiges ETL-Bad.

20

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ETL-Überzugsmittel können nach den bekannten Verfahren zur Herstellung von ETL-Bädern bereitete werden, d.h. grundsätzlich sowohl mittels der vorstehend beschriebenen Einkomponenten- als auch mittels der Zweikomponenten-Verfahrensweise.

25

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten ETL-Überzugsmittel können innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens in üblicher Weise durch

Elektroabscheidung im Rahmen einer Einschicht- oder Mehrschichtlackierung auf verschiedene elektrisch leitfähige oder elektrisch leitfähig gemachte, beispielsweise mit einer elektrisch leitfähigen Überzugsschicht versehene, Kanten aufweisende Substrate,

30

insbesondere metallische Substrate aufgebracht werden. Dabei können die Kanten, wie vorstehend erläutert, dem Betrachter, respektive der in Verfahrensschritt 2) erfolgenden

UV-Bestrahlung vollständig oder nur zum Teil zugänglich sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor, beispielsweise zur Aufbringung von korrosionsschützenden ETL-Grundierungen auf Kraftfahrzeugkarosserien oder Kraftfahrzeugkarosserieteilen. Die ETL-Grundierungen können gegebenenfalls mit weiteren Lackschichten versehen werden. Die ETL-Überzugsmittel können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aber beispielsweise auch als Decklack, Klarlack oder als Lackschicht, die innerhalb einer Mehrschichtlackierung angeordnet ist und dekorative Funktion haben kann, elektrophoretisch abgeschieden werden.

Neben dem vorstehend erläuterten Gehalt der ETL-Bindemittelsysteme an unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen ist es erfindungswesentlich, daß die aus den ETL-Überzugsmitteln auf Kanten aufweisenden Substraten in üblicher Weise elektrisch abgeschiedenen Überzugsschichten vor dem die Aushärtung der ETL-Überzugsschichten bewirkenden Einbrennen einer UV-Bestrahlung unterzogen werden. Je nach Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die unausgehärtete ETL-Überzugsschicht dabei voll- oder teilflächig, beispielsweise nur eine oder mehrere Kanten des mit der unausgehärteten ETL-Überzugsschicht versehenen Substrats UV-bestrahlt. Die in Verfahrensschritt 2) des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgende UV-Bestrahlung der unausgehärteten ETL-Überzugsschicht führt dabei zu einer radikalischen Polymerisation von olefinisch ungesättigten Doppelbindungen des ETL-Bindemittelsystems in der unausgehärteten ETL-Überzugsschicht, jedoch keineswegs zu einer Aushärtung der ETL-Überzugsschicht. Die Aushärtung der ETL-Überzugsschicht wird erst in Verfahrensschritt 3) des erfindungsgemäßen Verfahrens durch Einbrennen bewirkt. Beispielsweise erreicht die ETL-Überzugsschicht nach der UV-Bestrahlung nicht die Pendelhärte wie nach der anschließenden thermischen Aushärtung durch Einbrennen und/oder ist beispielsweise noch durch mehrmaliges Wischen mit einem lösemittelgetränkten Wattebausch entfernbar. Nach dem Einbrennen ist die ETL-Überzugsschicht lösemittelfest und auch durch mehr als

100maliges Wischen mit einem lösemittelgetränkten Wattebausch nicht entfernbar. Die nicht vollständige Aushärtung der ETL-Überzugsschicht während Verfahrensschritt 2) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann beispielsweise durch eine geeignete Wahl der Zusammensetzung des ETL-Überzugsmittels und/oder der Verfahrensführung innerhalb
5 des Verfahrensschritts 2) gewährleistet werden. Beispielsweise kann die Pigmentierung, die Art und Menge der Photoinitiatoren und das ETL-Bindemittelsystem im ETL-Überzugsmittel so gewählt werden, daß eine Aushärtung der aus dem ETL-Überzugsmittel abgeschiedenen ETL-Überzugsschicht in Verfahrensschritt 2) des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht oder nur schwierig möglich ist. Beispielsweise
10 kann eine UV-Strahlung mehr oder weniger absorbierende Pigmentierung gewählt werden und/oder es wird kein oder eine nur geringe Menge an Photoinitiator verwendet und/oder das ETL-Bindemittelsystem ist nur schwierig oder nicht durch radikalische Polymerisation aushärtbar. Entsprechend kann auch Einfluß auf die
Verfahrensparameter des Verfahrensschrittes 2) genommen werden, wie nachstehend
15 noch erläutert wird.

Im Anschluß an die ETL-Beschichtung des Verfahrensschritts 1) wird die ETL-Überzugsschicht UV-Strahlung ausgesetzt. Geeignete UV-Strahlenquellen sind beispielsweise solche mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm,
20 bevorzugt von 200 bis 400 nm. Beispiele für solche UV-Strahlenquellen sind gegebenenfalls dotierte Quecksilberhochdruck-, -mitteldruck- und -niederdruckstrahler, Gasentladungsröhren, wie z.B. Xenonniederdrucklampen, UV-Punktstrahler, Schwarzlichtröhren, Hochenergie-Elektronenblitz-Einrichtungen, wie z.B. UV-Blitzlampen.

25 Die UV-Strahlenquellen können kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitend ausgelegt sein. Eine Möglichkeit für kurzzeitig an- und ausschaltbare (taktbare) UV-Quellen besteht in der Vorschaltung von z.B. beweglichen Blenden oder es werden UV-Blitzlampen eingesetzt.

30 Die Anordnung der UV-Strahlenquellen ist im Prinzip bekannt, sie kann den

Gegebenheiten des Substrats, beispielsweise einer Automobilkarosserie oder den zu bestrahlenden Kanten des Substrats angepaßt werden. Beispielsweise kann das Substrat im Ganzen bestrahlt werden, z.B. während des Durchlaufens eines UV-Bestrahlungstunnels oder es kann ein Strahlungsvorhang verwendet werden, der sich
5 relativ zum Substrat bewegt. Außerdem kann über eine automatische Vorrichtung eine punktförmige UV-Strahlenquelle oder ein Kleinflächenstrahler über das Substrat geführt werden. Entsprechend können auch nur die Kanten bzw. Kanten aufweisende Bereiche des Substrats UV-bestrahlt werden.

10 Der Abstand der UV-Strahlenquelle kann fest sein oder er wird auf einen gewünschten Wert dem Substrat, beispielsweise der Substratform oder der Anordnung der Kanten des Substrats angepaßt. Die Abstände der UV-Strahlenquellen liegen beispielsweise im Bereich von 2 bis 50 cm zur Oberfläche der ETL-Überzugsschicht.

15 Die Bestrahlungsdauer liegt beispielsweise im Bereich der Dauer eines UV-Blitzes von beispielsweise 100 Millisekunden bis 5 Minuten, je nach verwendetem Bestrahlungsverfahren und Art und Anzahl der UV-Strahlungsquellen. Bevorzugt ist eine Bestrahlungsdauer, d.h. eine eigentliche Einwirkungszeit der UV-Strahlung auf die unausgehärtete ETL-Überzugsschicht von unter 5 Minuten.

20

Die während Verfahrensschritt 2) des erfindungsgemäßen Verfahrens der unausgehärteten ETL-Überzugsschicht durch UV-Bestrahlung zugeführte Energie reicht nicht aus, um diese auszuhärten. Falls die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen
25 Verfahren eingesetzten ETL-Überzugsmittels so beschaffen ist, daß die ETL-Überzugsschicht unter UV-Bestrahlung durchaus im Wege der radikalischen Polymerisation aushärtbar ist, wird die UV-Bestrahlung so durchgeführt, daß eine vollständige Aushärtung der ETL-Überzugsschicht sicher vermieden wird. Die dazu geeigneten Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt, beispielsweise können
30 Einwirkungsdauer der UV-Strahlung, Abstand der UV-Strahlenquelle von der ETL-Überzugsschicht, Wellenlänge und/oder Leistung der UV-Strahlenquelle entsprechend

gewählt werden.

Die UV-Bestrahlung des Verfahrensschritts 2) wird vor dem Einbrennen des Verfahrensschritts 3) vorgenommen. UV-Bestrahlung und Einbrennen können dabei
5 räumlich und zeitlich voneinander getrennt sein. Beispielsweise können die UV-Strahlenquellen sich außerhalb des Einbrennofens befinden. Im Falle serienmäßig produzierter Güter können die UV-Strahlenquellen sich auch am Anfang des Einbrennofens oder in dessen vorderem Bereich, beispielsweise im vorderen Drittel des Einbrennofens befinden. Beispielsweise können die UV-Strahlenquellen im
10 Einlaufbereich des Einbrennofens angeordnet sein. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dann zwar durch eine teilweise räumliche und zeitliche Parallelität von UV-Bestrahlung und Einbrennen aus, jedoch wird die UV-Bestrahlung des Verfahrensschritts 2) schon beendet, während die Aushärtung des Verfahrensschritts 3) noch nicht oder gerade erst begonnen hat, beispielsweise während das Substrat noch
15 aufgeheizt wird.

Nach der UV-Bestrahlung wird die ganz- oder teilflächig UV-bestrahlte, noch unausgehärtete ETL-Überzugsschicht in Verfahrensschritt 3) durch Einbrennen ausgehärtet. Je nach Art des ETL-Bindemittelsystems erfolgt das Einbrennen
20 beispielsweise während einer Zeitdauer von 20 bis 30 Minuten bei Ofentemperaturen von 80 bis 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung ausgehärteter ETL-Überzüge mit guter Kantenabdeckung auf elektrisch leitfähigen, Kanten aufweisenden Substraten.
25 Der Korrosionsschutz ETL-grundierter Kanten, insbesondere von Metallsubstraten, die vor dem Einbrennen UV-bestrahlt wurden, ist verbessert. Die unerwünschte Bildung optisch störender Kantenkorrosionserscheinungen während des späteren Gebrauchs der lackierten Substrate kann vermieden werden.

30 Beispiel 1 (Herstellung einer KTL-Bindemittellösung)

Gemäß EP-B-12 463 werden 301 g Diethanolamin, 189 g 3-(N,N-Dimethylamino)-propylamin und 1147 g eines Adduktes aus 2 Mol Hexandiamin-1,6 und 4 Mol Glycidylester der Versaticsäure (Cardura^R E 10 von Shell) zu 5273 g Bisphenol A-Epoxidharz (Epoxidäquivalentgewicht 475) in 3000 g Ethoxypropanol gegeben. Das
5 Reaktionsgemisch wird 4 Stunden unter Rühren bei 85 bis 90°C und dann eine Stunde bei 120°C gehalten. Anschließend wird mit Ethoxypropanol auf 66 % Festkörper verdünnt.

Beispiel 2 (Herstellung einer KTL-Bindemittellösung)

10

3120 g Bindemittellösung werden gemäß DE-B-27 32 902, Spalte 9, Beispiel A2, aus 706 g Bisphenol A-Epoxidharz (Epoxidäquivalentgewicht 260), 631 g Ethylglykolacetat, 0,25 g Hydrochinon, 765 g Halbester aus Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Hydroxyethylmethacrylat, und 1017 g einer 70
15 %igen Lösung eines Monoisocyanats aus Toluylendiisocyanat und Dimethylethanolamin in Ethylglykolacetat hergestellt und mit 1930 g einer mit Ethoxypropanol auf 60 % Festkörper verdünnten Bindemittellösung aus Beispiel 1 gemischt. Der Festkörpergehalt der Lösung beträgt 66 %. Das errechnete Doppelbindungsäquivalentgewicht beträgt 618, bezogen auf Festharz.

20

Beispiel 3 (Herstellung einer Vernetzerlösung)

875 g der Lösung eines Adduktes aus 2,4-Toluylendiisocyanat und Trimethylolpropan (Molverhältnis 3 : 1), 75 %ig in Ethylacetat, wird mit Xylol auf 50 % Festkörpergehalt
25 verdünnt und mit 0,25 g Hydrochinon versetzt. Nach Zugabe von 348 g Hydroxyethylacrylat wird das Reaktionsgemisch unter Rückflußkühlung etwa 3 Stunden erhitzt, bis der NCO-Wert praktisch auf Null gesunken ist. Danach wird Ethylacetat gegebenenfalls unter Anlegen von Vakuum bei Temperaturen unter 100°C fraktioniert abdestilliert, bis ein Festkörpergehalt von 75 % erreicht ist. Anschließend wird mit
30 Methylisobutylketon auf einen Festkörpergehalt von 70 % eingestellt. Das errechnete Doppelbindungsäquivalentgewicht beträgt 335, bezogen auf Festharz.

Beispiel 4 (Herstellung einer Vernetzerlösung)

Beispiel 3 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 348 g Hydroxyethylacrylat 360 g Butylglykol verwendet werden.

5

Beispiel 5 (Herstellung eines KTL-Bades)

505 g der Bindemittellösung aus Beispiel 2 werden unter gutem Rühren mit 50 g Ethoxypropanol, 2,4 g Ruß und 235 g Titandioxid vermischt und auf einer Perlmühle vermahlen. Mit 273 g der Bindemittellösung aus Beispiel 2, 161 g der Vernetzerlösung aus Beispiel 3, 50 g Phenoxypropanol und 31 g 50 %iger wäßriger Ameisensäure wird der Ansatz komplettiert. Dibutylzinndilaurat wird entsprechend einer Menge von 0,5 % Zinn, bezogen auf den Harzfestkörper, homogen zugemischt. Mit 4067 g deionisiertem Wasser wird ein KTL-Bad hergestellt.

15

Beispiel 6 (Herstellung eines KTL-Bades)

Es wird wie in Beispiel 5 gearbeitet mit dem Unterschied, daß anstelle von 161 g der Vernetzerlösung aus Beispiel 3 161 g der Vernetzerlösung aus Beispiel 4 verwendet werden.

20

Beispiel 7 (Herstellung eines KTL-Bades)

505 g der Bindemittellösung aus Beispiel 1 werden unter gutem Rühren mit 20 g Ethoxypropanol, 2,4 g Ruß und 235 g Titandioxid vermischt und auf einer Perlmühle vermahlen. Mit 273 g der Bindemittellösung aus Beispiel 1, 132 g der Vernetzerlösung aus Beispiel 3, 50 g Phenoxypropanol und 31 g 50 %iger wäßriger Ameisensäure wird der Ansatz komplettiert. Dibutylzinndilaurat wird entsprechend einer Menge von 0,5 % Zinn, bezogen auf den Harzfestkörper, homogen zugemischt. Mit 4067 g deionisiertem Wasser wird ein KTL-Bad hergestellt.

30

Beispiel 8 (Herstellung eines KTL-Bades)

Beispiel 7 wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 132 g der Vernetzerlösung aus Beispiel 3 132 g der Vernetzerlösung aus Beispiel 4 verwendet werden.

Die KTL-Bäder aus den Beispielen 5 bis 8 werden drei Tagen ohne Lichtzutritt offen gerührt. Danach werden aus jedem der KTL-Bäder Lackfilme auf gelochte (Lochdurchmesser 10 mm), entfettete, nicht phosphatierte Karosseriebleche in 20 µm Trockenschichtdicke kathodisch abgeschieden und mit deionisiertem Wasser gespült. Nach einer Abdunstzeit von 30 Minuten bei Raumtemperatur werden die Prüfbleche UV-bestrahlt und anschließend 17 min. bei 175°C Objekttemperatur eingebrannt oder ohne UV-Bestrahlung unter den gleichen Bedingungen eingebrannt. Die eingebrannten Prüfbleche werden 120 Stunden einer Salzsprühnebelbelastung nach DIN 50 021-SS unterzogen. Nach der Belastung werden die Kanten der Löcher bezüglich Kantenrost bewertet (Kennwerte KW 0 bis 5; KW 0, Kanten ohne Rost; KW 1, vereinzelte Roststellen an Kanten; KW 2, Roststellen an weniger als 1/3 der Kanten; KW 3, 1/3 bis 1/2 der Kanten rostbedeckt; KW 4, mehr als 1/2 der Kanten rostbedeckt; KW 5, Kanten völlig rostig). Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

| KTL-Bad | ohne UV | mit UV ¹⁾ | mit UV ²⁾ |
|---------|---------|----------------------|----------------------|
| 5 | KW 5 | KW 1 erfgem. | KW 0 erfgem. |
| 6 | KW 5 | KW 2-3 erfgem. | KW 2 erfgem. |
| 7 | KW 5 | KW 2 erfgem. | KW 1-2 erfgem. |
| 8 | KW 5 | KW 5 | KW 5 |

¹⁾UV-Bestrahlung in einer IST-Bandanlage Typ U 300 - M - 2 TR,

- 5 Quecksilbermitteldruckstrahler, 100 W/cm, Bandgeschwindigkeit 2 m/min,
Objektabstand 10 cm

²⁾ Wie ¹⁾, Bandgeschwindigkeit, jedoch 1 m/min, Objektabstand 10 cm
erfgem. = erfindungsgemäße Arbeitsweise

Patentansprüche:

5

1. Verfahren zur Elektrotauchlackierung, dadurch gekennzeichnet, daß man nacheinander folgende Verfahrensschritte durchführt:

10

- 1) Elektroabscheidung einer Überzugsschicht aus einem elektrisch abscheidbaren Überzugsmittel, das ein thermisch aushärtbares Bindemittelsystem mit einem Gehalt an unter UV-Be-
strahlung radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen enthält, auf einem elektrisch leitfähigen, Kanten aufweisenden Substrat,

- 2) zumindest teilweise UV-Be-
strahlung der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht, unter Vermeidung einer vollständigen Aushärtung,

15

- 3) vollständige Aushärtung der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht durch Einbrennen.

20

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die UV-Be-
strahlung der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht des Verfahrensschrittes 2) im Bereich der Kanten durchgeführt wird.

25

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die UV-
Be-
strahlung der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht auf Bereichen der Substratoberfläche durchgeführt wird, die für einen Betrachter des Substrats sichtbar sind.

30

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrat ein dreidimensionales, elektrisch leitfähiges Kanten aufweisendes Substrat eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem dreidimensionalen Substrat um Kraftfahrzeugkarossen oder deren Teile handelt.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Verringerung oder Verhinderung der Kantenflucht beim Einbrennen der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein thermisch aushärtbares Bindemittelsystem verwendet, das radikalisch
10 polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Doppelbindungen entsprechend einem C=C-Äquivalentgewicht des Harzfestkörpers von 250 bis 10000 enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen des
15 thermisch aushärtbaren Bindemittelsystems Bestandteil der Bindemittel und/oder der Vernetzer sind.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den thermisch aushärtbaren Bindemittelsystemen um durch
20 Kondensationsreaktionen und/oder Additionsreaktionen aushärtbare Bindemittelsysteme handelt.
10. Durch Elektrotauchlackierung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 erhaltenes Substrat.

H 33 482

E. I. du Pont de Nemours and Company

Zusammenfassung:

5

Verfahren zur Elektrotauchlackierung unter Verringerung der Kantenflucht beim Einbrennen durch

10

- 1) Elektroabscheidung einer Überzugsschicht aus einem elektrisch abscheidbaren Überzugsmittel, das ein thermisch aushärtbares Bindemittelsystem mit einem Gehalt an unter UV-Bestrahlung radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Doppelbindungen enthält, auf einem elektrisch leitfähigen, Kanten aufweisenden Substrat,
- 2) zumindest teilweise UV-Bestrahlung der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht, unter Vermeidung einer vollständigen Aushärtung,
- 15 3) vollständige Aushärtung der elektrisch abgeschiedenen Überzugsschicht durch Einbrennen.